

JP-A-6-168725 (1994):

Title: "LITHIUM SECONDARY BATTERY"

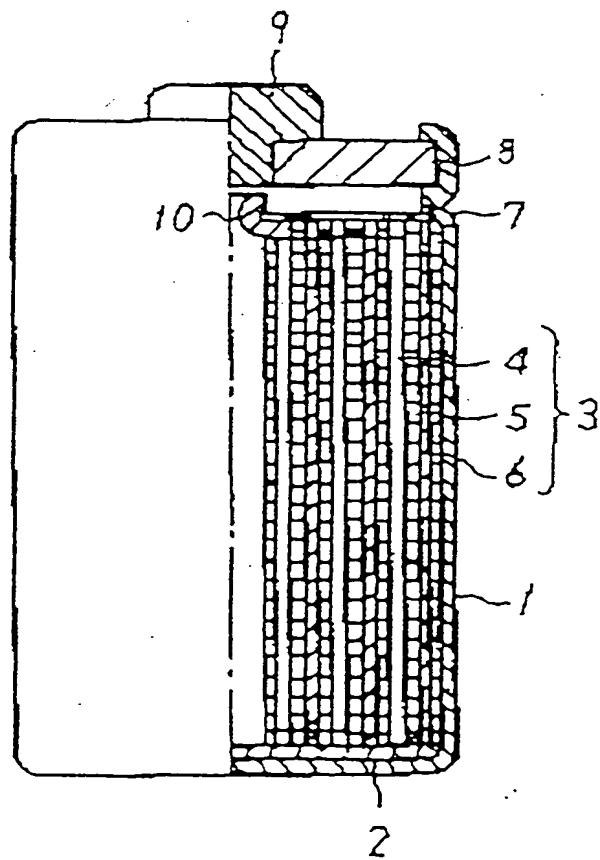
Abstract:

Object;

A lithium secondary battery having a large capacity and superior cycle life is provided.

Composition;

The above object can be achieved by using a lithium secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode composed of a carbonaceous material which can intercalate and de-intercalate lithium ions, and a non-aqueous electrolyte, wherein the graphite structure of the negative electrode has an intensity ratio of (101) diffraction peak to (100) diffraction peak measured by an X-ray diffraction analysis in the range of 0.7 - 2.2, and an exothermic peak in differential thermal analysis at a temperature higher than 700 °C.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-168725

(43)公開日 平成6年(1994)8月14日

(51)Int.Cl.
H01M 4/58
4/02
10/40

識別記号
H01M 4/58
4/02
10/40

序内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平5-56194
(22)出願日 平成5年(1993)3月16日
(31)優先権主張番号 特願平4-140247
(32)優先日 平4(1992)6月1日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-261418
(32)優先日 平4(1992)9月30日
(33)優先権主張国 日本(JP)

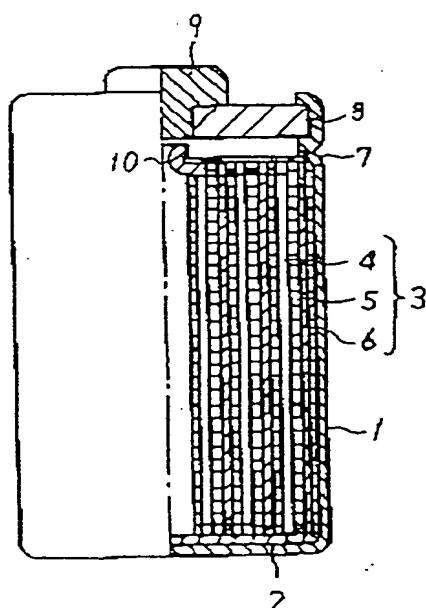
(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者 佐藤 麻子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者 大崎 隆久
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(74)代理人 弁理士 則近 慶祐

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高容量でサイクル寿命の優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【構成】 正極、リチウムイオンを吸収・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液を備えたリチウム二次電池において、前記負極がX線回折による黒鉛焼結の(101)回折ピークと(100)回折ピークの強度比が0.7~2.2であり、示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有するものを用いることにより上記目的を達成するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたりチウム二次電池において、前記炭素質物は示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の(101)回折ピーク(P₁₀₁)と(100)回折ピーク(P₁₀₀)の強度比がP₁₀₁/P₁₀₀が0.7~2.2であることを特徴するリチウム二次電池。

【請求項2】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたりチウム二次電池において、前記炭素質物はX線回折による黒鉛構造の(002)面の面間隔(d₀₀₂)が0.336~0.338nmであり、かつa軸方向の長さ(L_a)とc軸方向の長さ(L_c)の比L_a/L_cが1.3~2.5であり、a軸方向の長さ(L_a)は100nm以下であることを特徴する請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたりチウム二次電池において、前記炭素質物がコークス、あるいは高純度異方性ピッチより得られる炭素繊維または球状炭素体を、(1)2000°C以上の加熱処理を施し黒鉛化した後、粉碎し、さらに2000°C以上の温度で熱処理する、(2)熱処理して炭素体とした後、粉碎し、さらに2000°C以上の加熱処理を施し黒鉛化する、のいずれかの処理を施した炭素質物の粉末を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたりチウム二次電池において、前記非水電解液は、エチレンカーボネートと、前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である一種以上の非水溶液との混合溶媒を主体とする非水溶液にリチウム塩を溶解したものであり、かつ前記炭素質物は、示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有し、X線回折によるa軸方向の結晶子の平均長さ(L_a)が20nm以上100nm以下であり、硫黄含有率が1000ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたりチウム二次電池において、前記炭素質物はピッチ系材料の炭素化物または黒鉛化物で、示差熱分析によるピークが700°C以上であり、金属性元素の含有量が各元素毎に50ppm以下(0ppmを含む)、ケイ素の含有量が50ppm以下(0ppmを含む)、窒素の含有量が1000ppm以下(0ppmを含む)、硫黄の含有量が1000ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する、特に負極の構成を改良し、優れた電池特性を示すリ

チウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、負極活物質としてリチウムを用いた非水電解液電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン(MnO₂)、フッ化炭素[(CF₃)_n]、塩化チオニル(SOCl₂)等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】 さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まったため、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】 リチウム二次電池は、負極にリチウムを用い、電解液としては、溶媒として炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ターブチロラクトン(タ-BL)、テトラヒドロフラン(THF)等の非水溶媒中にLiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆等のリチウム塩を溶解した非水電解液やリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、また、正極活物質としては主にTiS₂、MoS₂、V₂O₅、V₂O₃、MnO₂等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物を用いることが研究されている。

【0005】 しかしながら、上述した如くのリチウム二次電池は、現在まだ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電が可能な回数(サイクル寿命)が短いためである。この原因は、負極のリチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したリチウムは、充電時に析出する際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。このため充放電を繰り返していくと、デントライド状(樹枝状)や小球状にリチウムが析出し、さらにはリチウムが集塊体より離脱するなどの現象が生じる。

【0006】 このようなことから、リチウム二次電池に組み込まれる負極としてリチウムを吸蔵放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることによって、リチウムと、非水電解液との反応、さらにはデンドライド析出による負極特性の劣化を改善することが提案されている。

【0007】 炭素質物を用いたリチウム二次電池の負極においては、炭素質物の中でも主に、炭素原子からなる六角網面層が積み重なった構造(黒鉛構造)の部分において、前記の層と層の間に部分にリチウムイオンが入りすることにより充放電を行うと考えられている。ゆえに、リチウム二次電池の負極には、ある程度黒鉛構造の発達した炭素質物を用いる必要があるが、黒鉛化の進んだ巨大結晶を粉碎化した炭素質物を非水電解液中で負極として用いると非水電解液が分解し、結果として電池の

3

容量、及び充放電効率が低くなる。特に高充電密度で電池を作動させると、容量、充放電、放電時の電圧の低下が著しい。また充放電サイクルが進むに従い炭素質物の結晶構造あるいは微細構造が崩れ、リチウムの吸蔵放出能が劣化し、サイクル寿命が悪いという問題点があつた。

【0008】また、黒鉛化の進んだ炭素繊維においても、粉末にすると非水溶媒が分解し、巨大結晶の粉末を用いた場合と同様に、負極としての性能が大幅に低下するなどの問題点を有していた。

【0009】一方、黒鉛化度の低いコークスや炭素繊維等の炭素化物では、溶媒の分解はある程度抑えられるものの、容量、充放電効率が少なく、また充放電の過電圧が大きいこと、電池の放電電圧の平坦性が低いこと、また、サイクル寿命が悪いことなどの問題点を有している。

【0010】従来、特開昭62-268058号公報、特開平2-82466号公報、特開平4-61747号公報、特開平4-115458号公報、特開平4-184862号公報、特開平4-190557号公報等に開示されているように、各々の炭素化物や黒鉛化物の黒鉛化度を制御し、最適な黒鉛構造のバラメータについて提案されてきたが、十分な特性を有する負極は得られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたもので、高容量で充放電効率、サイクル寿命、放電電圧の平坦性、急速充放電サイクル特性など電池特性の優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段及び作用】本願の第1の発明は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、非水溶媒とを備えたリチウム二次電池において、前記炭素質物は示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の(101)回折ピーク(P_{101})と(100)回折ピーク(P_{100})の強度比が P_{101}/P_{100} が0.7~2.2であることを特徴するリチウム二次電池である。

【0013】本発明に係る負極の炭素質物は、示差熱分析による発熱ピークを700°C以上に有するものとする。示差熱分析による発熱ピークの値は、炭素質物の炭素-炭素間の結合力の尺度となるものである。この範囲に発熱ピークを有する炭素質物は、黒鉛構造が過度に発達しており、黒鉛構造における六角網面層の層間へリチウムイオンが可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素が少ない炭素質物であると考えられる。

【0014】前記発熱ピークが700°C未満にしか存在しない炭素質物であると、黒鉛構造が未発達の炭素質物が炭素質物中に混在するため、リチウムイオンの黒鉛構

4

造における六角網面の層間への可逆的な出入りが少ないものと考えられる。また非水溶媒に対し活性な無定型炭素からなる微粉末が多く存在し、非水溶媒が還元分解されやすくなると考えられる。

【0015】また、本発明に係る負極の炭素質物は、黒鉛構造のX線回折による(101)回折ピーク(P_{101})と(100)回折ピーク(P_{100})の強度比 P_{101}/P_{100} が0.7以上2.2以下であることが必要である。なお、本明細書中のX線回折による(101)回折ピーク(P_{101})と(100)回折ピーク(P_{100})の強度比 P_{101}/P_{100} はピークの高さ比から求めたものである。

【0016】強度比 P_{101}/P_{100} が上記範囲の炭素質物は、黒鉛構造が過度に発達しており、かつ、黒鉛構造において積み重なった六角網面層が互いに適度なずれ、ねじれ、角度を有しているものと考えられる。このように積み重なった六角網面層が互いに適度なずれ、ねじれ、角度を有していると、六角網面層の層間ににおいてリチウムイオンの拡散がしやすくなり、多くのリチウムイオンが可逆的に吸蔵・放出される性質を示すものと考えられる。また、その様な炭素質物は、リチウムイオンの層間への吸蔵・放出に伴う黒鉛構造の崩れが生じにくくと考えられる。リチウムイオンの層間への吸蔵・放出により黒鉛構造が崩れると、リチウムイオンの吸蔵・放出量が減少すると共に、非水溶媒に対し活性な面が生じ溶媒が還元分解されやすくなると考えられる。また、崩れた微細な結晶も同時に溶媒を還元分解すると考えられる。

【0017】前記強度比 P_{101}/P_{100} が上記の値を越えた炭素質物は、(例えば、天然黒鉛など)黒鉛構造が発達し、六角網面層間のずれ、ねじれ、角度が少ない物である。この様な炭素質物は、とくにハイレートの充放電条件(例えば0.5mA/cm²以上)においてはリチウムイオンの吸蔵・放出量がかえって減少し、また、その表面は非水溶媒に対して活性であり、該溶媒が還元分解しやすくなると考えられ、リチウム二次電池の容量、充放電効率、及びサイクル寿命特性が低下する。

【0018】一方、強度比 P_{101}/P_{100} が上記範囲より小さい炭素質物は、黒鉛構造が未発達の炭素質物が炭素質物中に多く混在し、六角網面層間のずれ、ねじれ、角度が大きすぎる物であり、リチウムイオンの六角網面層の層間への可逆的な吸蔵・放出が少ないものと考えられ、リチウム二次電池の容量、充放電効率、及びサイクル寿命特性が低下する。

【0019】つまり、本発明者らはリチウム二次電池の負極に用いる炭素質物として、黒鉛構造が適度に発達し、かつ、その黒鉛構造における積み重なった六角網面層が、互いに適度なずれ、ねじれ、角度を有したもの要用いることにより、負極におけるリチウムイオンの吸蔵・放出反応がスムーズに進行し、しかも非水溶媒に対し

50

て活性な炭素が少ないため非水溶媒の還元分解を抑えられることを見出だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0020】本発明の如くの負極をリチウム二次電池に用いることにより、容量、充放電効率、及びサイクル寿命が共に優れたりチウム二次電池が得られるものである。また、充放電時の過電圧が小さく、また、放電時の電圧の平坦性が高いリチウム二次電池が得られるものである。

【0021】上記の示差熱分析による発熱ピークの値は、好ましくは800°C以上であるものがよい。またより好ましくは、840°C以上であることが好ましい。なお、本明細書中においては示差熱分析の値は、昇温速度10°C/分、試料重量3mg、空気中の条件で測定したものである。

【0022】また、強度比 P_{110}/P_{100} の値は0.8以上1.8以下であるものが、電池容量、充放電効率、およびサイクル寿命特性が向上し、より好ましい。また、本発明に係る負極の炭素質物は、X線回折により得られる(110)面の回折ピークによる黒鉛構造のa軸方向の結晶子の平均長さ(La)が20nm以上100nm以下であることが好ましい。また、(La)の値は、40nm以上80nmであることが好ましい。なお、本明細書中におけるX線回折により得られる(110)面の回折ピークによる黒鉛構造のa軸方向の結晶子の平均長さ(La)はシェラ一の式の形状因子Kが0.89としたときの値である。なお、炭素質物の黒鉛構造におけるa軸面の形状は長方形であることが好ましい。

【0023】(La)がこの範囲である炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、かつ結晶子のa軸方向の長さが適度であるため、リチウムイオンが六角網面層の層間に拡散しやすくなり、また、リチウムイオンの出入りするサイトが多くなり、リチウムイオンがより多く吸収・放出できる性質を示す。

【0024】(La)が100nmを超えた炭素質物は、巨大結晶となり、リチウムイオンが六角網面層の層間に拡散しにくくなり、リチウムイオンの吸収・放出が確保しにくくなる。また、その表面は、非水溶媒に対して活性であり、該溶媒が還元分解しやすくなる。また、(La)が20nm以下の炭素質物は、黒鉛構造が未発達の炭素質物が炭素質物中に多く混在するため、リチウムイオンの六角網面層の層間への可逆的な吸収・放出が少ないものと考えられる。

【0025】また、本発明に係る負極の炭素質物は、好ましくはX線回折により得られる(002)面の平均面間隔(d002)が0.370nm以下、さらには同値が0.340nm以下であるものが好ましい。以上の範囲である炭素質物は六角網面層の層間の間隔が、リチウムイオンのスムーズな六角網面層の層間への吸収・放出反応に適しており、以上の範囲を逸脱すると、容量が低下し、また充放

電時の過電圧が大きくなり急速充放電性能が低下する傾向がある。また電池の放電時の電圧の平坦性が低くなる等電池性能が低下する傾向がある。さらに好ましくは0.3358nm以上0.3440nm以下である。さらに好ましい範囲は0.3359nm以上0.3380nm以下である。さらに好ましい範囲は0.3360nm以上0.3380nm以下である。さらに好ましい範囲は0.3370nm以上0.3380nm以下である。

【0026】また、本発明に係る負極の炭素質物は、X線回折により得られるc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は、15nmより大きいことが好ましい。より好ましい(Lc)は20nm以上100nm以下である。(Lc)が上記の範囲であると、黒鉛構造が適度に発達し、リチウムイオンが多く可逆的に吸収・放出される性質を示す。本明細書中におけるX線回折により得られるc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は、シュラーの式の形状因子Kが0.89としたときの値である。

【0027】また、本発明に係る負極の炭素質物は、前記(La)と(Lc)の比 a/Lc の値が1.3~2.5の範囲であることが好ましい。上記範囲よりLa/Lcが小さい場合は、リチウムイオンが炭素層間に出入りできるサイトが減少するため負極容量が低下する。またLa/Lcが上記範囲より大きい場合はリチウムイオンの吸収・放出に伴う過電圧が大きくなり、急速充放電性能が低下する。

【0028】なお、本明細書中に記載したX線回折による測定データは全てCuK α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用した。(La)、(d002)、(Lc)は各回折ピークの位置、及び半値幅から求めた。算出方法としては、半値幅中点法を用いた。

【0029】また、本発明に係る負極の炭素質物を構成する黒鉛構造と、乱層構造の比率の尺度としては、アルゴンレーザ(波長514.5nm)を光源として測定された炭素質物のラマンスペクトルがある。前記炭素質物について測定されるラマンスペクトルには、1360cm $^{-1}$ 付近に現れる乱層構造に由来するピークと、1580cm $^{-1}$ 付近に現れる黒鉛構造に由来するピークが存在する。そのピーク強度比、すなわち前記アルゴンレーザラマンスペクトル(波長514.5nm)における1580cm $^{-1}$ のピーク強度(R2)に対する1360cm $^{-1}$ のピーク強度(R1)の比R1/R2の値が、0.7以下の炭素質物を用いることが好ましい。

【0030】また、本発明に係る負極の炭素質物の真密度は、2.15g/cm 3 以上が好ましい。真密度は、黒鉛化度の高さを示す尺度となる。本発明に係る負極の炭素質物は粒度分布が1μm以上100μm以下の範囲に90体積%以上が存在し、かつ平均粒径が1μm以上80μm以下であることが好ましい。また、N₂ガス吸着のBET法による比表面積を0.1~100m $^2/g$ にすることが適当である。以上の範囲の炭素質物は、負極の充填密度が

高くなると同時に、非水溶媒に対し活性な、黒鉛結晶構造の崩れた炭素質物、あるいは無定型炭素の含有が少くなり、非水溶媒の還元分解を抑えられる。さらに粒径が0.5μm以下の微粒子を粒度分布において5体積%以下の炭素質物は、黒鉛結晶構造の崩れた炭素質物あるいは無定型炭素がさらに少なく、非水溶媒の還元分解が減少する。逆に、粒度分布および、N₂ガス吸着のBET法による比表面積が大きくなり過ぎると、無定型炭素質物の含有及び黒鉛結晶構造の崩れた炭素質物の含有が多くなり、溶媒の還元分解が起こりやすくなる。また、負極の充填密度が少なくなる。

【0031】また、本願発明に係る炭素質物は、硫黄の含有量が1000ppm以下(10ppmを含む)であるものが好ましい。それにより、リチウムイオンの吸蔵・放出量を増加させ、また、非水溶媒の還元分解を低減するものである。

【0032】これは、黒鉛倍速がある程度発達した(示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを示す。)炭素質物においては、硫黄の含有量が、1000ppm以下(10ppmを含む)の低い値であると、黒鉛構造の欠陥が少なく、結果として黒鉛構造の崩れが生じにくく、また、リチウムイオンの吸蔵・放出量が増加するものと考えられる。ゆえにリチウム二次電池の容量、充放電効率、及びサイクル寿命が大きくなる。また、非水溶媒及びリチウムイオンと、硫黄または硫黄化合物との反応による非水溶媒の分解、及び電極反応の阻害が低減されると考えられ、充放電効率、及びサイクル寿命が向上する。つまり、炭素質物中の硫黄とリチウムイオンが反応した場合、Li⁺S⁻等の安定な基や、Li⁺S等の化合物を作る。そのリチウムは可逆的な吸蔵・放出反応に寄与しなくなると考えられる。また、生じた化合物が六角網面層間の障害物となり、リチウムイオンの、スムーズな挿入を妨げると考えられる。これらの要因は、充放電効率及びサイクル寿命を低下させる。

【0033】また、その他炭素質物中の不純物として酸素、窒素、ケイ素、また、Fe、Niなどの金属元素は、できるだけ少ないことが好ましい。具体的には酸素の含有量は500ppm以下、窒素の含有量は、1000ppm以下、Fe、Niなどの金属元素は、それぞれ500ppm以下であることが好ましい。これらの不純物元素が上記の範囲を越えると、炭素層間にありリチウムイオンが不純物元素と反応して、消費されることが考えられる。

【0034】本発明の負極の炭素質物としては、例えば、石油ビッチ、コールタール、重質油、合成ビッチ、合成高分子、有機樹脂などを原料として、1500°C～3000°Cの高温で焼成することにより得られたコークス、炭素繊維、球状炭素体、樹脂焼成体、気相成長炭素体などが挙げられる。本発明に係る負極の炭素質物は、製造方法によって限界されないが、以下に、好ましい製造方法を記載する。

【0035】まず原料としては、コールタール、石油ビッチまたは合成ビッチを原料として生成する高純度異方性ビッチから得られる球状炭素体、短炭素繊維を用いることが好ましい。特に短炭素繊維はコストが安く、また負極充填密度を高くすることができる。高純度異方性ビッチの純度は95体積%以上が好ましく、さらに好ましくは、98体積%以上であることが好ましい。これは、不純物である等方性ビッチは炭素質物を黒鉛化した際に、黒鉛構造の崩れ、無定型炭素の発生の原因となるため、できるだけ少ないほうが好ましい。しかし焼成温度が2800°C以上の高温である場合には、異方性ビッチの量が多すぎると黒鉛化が進み過ぎるため、1～2体積%程度の等方性ビッチを含んでも良い。

【0036】前記コールタール、石油ビッチまたは合成ビッチは、硫黄の含有量の少ないものを用いることが好ましい。それにより、黒鉛倍速の格子中の欠陥が少ない黒鉛化物を比較的の低温の熱処理で得ることができる。特に、有機物の構成する芳香族環内炭素内の炭素-硫黄の化学結合が少ないものを選択して用いることが好ましい。これは、構成環内の共鳴を伴うC-S結合が、硫黄原子が置換基の一部として存在する場合のC-S結合に比べて切断されにくく硫黄の除去が難しい。また、前記コールタール、石油ビッチまたは合成ビッチは炭素の含有量の少ないものを用いることが好ましい。またコールタール、石油ビッチまたは合成ビッチ中の芳香族環にメチル炭素あるいはメテレン炭素などのアルキル側鎖その割合が少ないものほど黒鉛倍速が発達し、X線回折による(L/a)の値が大きい炭素質物が得られる。しかし(L/a)が大きすぎると(100nm以上)負極性能上好ましくない。

【0037】前記高純度異方性ビッチとしては、メソフェーズビッチが挙げられる。メソフェーズビッチから得られる球状炭素体、短炭素繊維は配向性を有しており、その配向性は放射状、ラメラ状、あるいはブルックスステーラー型などがあるが、どちらでも良い。

【0038】本発明に係る負極の炭素質物の製造方法としては、上記の高純度異方性ビッチから得られる炭素繊維または球状炭素体に、以下の(1)、(2)のいずれかの処理を行う。

(1) 2000°C以上の温度で熱処理して黒鉛化した後、粉碎し、その後、再び2000°C以上の温度で熱処理する。

(2) 热処理して、粉碎化ができる程度に炭素化した後(約1000°C程度が好ましい。)、粉碎し2000°C以上の温度で熱処理して黒鉛化する。

【0039】この製造方法での特徴は、粉碎化処理後に2000°C以上の温度で熱処理する点にある。それにより、粉碎により生じた無定型炭素や黒鉛化度の少ない炭素を黒鉛化する作用がある。(1)、(2)の、どちらでも本発明の炭素質物は得られるが、(2)は一回目の熱処理が低温であるため、製造コストの点で有利である。

【0040】上記の方法で製造する際には粉碎処理時に得られる炭素質物の粒度分布が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に90体積%以上が存在し、かつ平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに行ましくは、粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を粒度分布において5体積%以下に少なくなるように、適切な粉碎条件を選択して粉碎を行うか、または、粉碎後に篩分すると好ましい。粉碎及び篩分は不活性雰囲気で行う事が好ましい。また、上記製造方法

(1)、(2)における黒鉛化、及び粉碎後の熱処理は、アルゴンガス気流中で行うことが好ましい。また上記製造方法における黒鉛化及び粉碎後の熱処理温度は、 2000°C 以上好ましくは、 2000°C ～ 3000°C が好ましい。また、上記熱処理時間は、各々1時間～30時間の範囲であればよい。

【0041】メソフェーズビッチを原料とする球状炭素体を用いる場合は、コールタールからメソフェース球晶を抽出する際、粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小のメソフェーズ球晶を除去する処理を行うことが有効である。あるいは抽出後に酸素雰囲気下で 300°C ～ 700°C で熱処理を行うと良い。これによりメソフェーズ球晶に付着した微小メソフェース球晶さらには表面に付着した余分な炭素質物が焼失し、リチウムイオンの吸蔵・放出反応の阻害が抑えられる。

【0042】また、前述した硫黄などの不純物の少ない炭素質物を得るには、炭素質物の製造時に、不純物の除去処理を行うことが好ましい。炭素原料から硫黄または硫黄化合物を除去するには、 2000°C ～ 3000°C 、より好ましくは、 2300°C ～ 2800°C の温度でCuCl₂などのルイス酸や塩素ガス若しくは、金属性ナトリウムを作用させて加熱処理する方法があげられる。加熱処理は、前記(1)、(2)の製造方法における、炭素原料の炭素化または、黒鉛化のための熱処理時と同時、あるいは熱処理後に行うことが好ましい。

【0043】また、高純度異方性ビッチの他にコークスを原料として、本発明に係る負極の炭素質物を製造する場合にも上記(1)または(2)の製造方法を適用すれば良い。ただし、得られる炭素質物の形状を、薄辺状では無く、粉碎時にポールミルやジェットミルなどを用いて、粒状或いは球状の粉末にすることが好ましい。

【0044】特に本発明に係る負極の炭素質物にあっては、前述した通り黒鉛構造の結晶子のサイズが適当な範囲にあるものを用いることが望ましい。例えばX線回折による(002)面の面間隔(d_{002})が 0.3360nm ～ 0.3380nm 、a軸方向の長さ(L_a)とc軸方向の長さの比 L_a/L_c が 1.3 ～ 2.5 で L_a は 100nm 以下である炭素質物を用いることが好ましい。

【0045】このような炭素質物は以下に示す製造方法にて得ることができる。原料としては前述した高純度異方性ビッチのうちメソフェースビッチから得られる炭素質物の粉末を用いる。メソフェーズビッチから炭素質物

を得るには、まずメソフェーズビッチを溶融プロセスにて椎体長 200 ～ $300\text{ }\mu\text{m}$ の短纖維に紡糸する。この際の紡糸条件は最終的に得られる炭素質物の配向性、結晶構造を左右する。紡糸時のノズル形状、吐出速度、冷却速度、細化速度を適正に調節することにより、結晶のパラメータ、微細組織、配向性を制御することができる。紡糸後、不融化処理しその後熱処理して粉碎化ができる程度に炭素化する。熱処理温度は 600°C ～ 2000°C 、好ましくは 800 ～ 1500°C である。炭素化のための熱処理はアルゴン気流中で行うことが好ましい。熱処理時間は0.5時間～30時間の範囲であれば良い。この後得られた炭素纖維の粉碎処理を行う。このときの炭素化したメソフェーズビッチ系炭素纖維のX線回折による(002)面の面間隔 $d_{(002)}$ は 0.344nm 以上、より好ましくは 0.357nm 以上にあることが好ましい。 $d_{(002)}$ がこの範囲にある上記炭素纖維は粉碎処理により容易に椎体長の短かい炭素纖維となる。上記範囲を逸脱した炭素纖維は粉碎処理を行うと纖維の横割れが生じ椎体長を短かくすることが困難である。

【0046】粉碎処理時は、最終的に得られる炭素質物の椎体長の分布が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に90体積%以上が存在し、かつ平均椎体長が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに行ましくは椎体長 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を粒度分布において5体積%以下に少なくするように適切な粉碎条件を選択するか、または粉碎後に篩分する。粉碎及び篩分は空気中又は不活性雰囲気で行う。

【0047】次に上記粉碎処理を施した炭素纖維を 2000°C 以上、好ましくは 2000°C ～ 3000°C 、より好ましくは 2600°C 以上 3000°C 以下の温度で熱処理して黒鉛化する。

【0048】一方、本発明に係るリチウム二次電池の正極は、種々の酸化物、例えば、二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウムコバルト酸化物(L₁C_{0.5}O₂)、リチウムニッケル酸化物(L₁NiO₂)、リチウムマンガン酸化物(L₁Mn₂O₄、L₁MnO₂)を用いると、高電圧となり好ましい。

【0049】また、本発明に係る非水溶液の溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、エチレンカーボネート(EC)と、前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が1以下である1級以上の非水溶媒(以下第2の溶媒と記載する)との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。この構成の

非水溶媒は、黒鉛構造の発達した炭素質物に対して安定で、電解液の還元分解または酸化分解が起き難く、さらに導電性が高いという利点がある。

【0050】エチレンカーボネート単独溶媒を用いた非水電解液では、黒鉛化した炭素質物に対して還元分解されにくい性質を持つ利点があるが、融点が高く(39°C~40°C)粘度が高いため、導電率が小さく充放電作動の二次電池では不向きである。ECに混台する第2の溶媒はECよりも粘度が小さくすることにより導電性が向上し、また、ドナー数が18以下とすることにより前記ECがリチウムイオンに選択的に溶媒和しやすくなり、黒鉛構造の発達した炭素質物に対して、前記第2の溶媒の還元反応が抑制されることが考えられる。また、前記第2の溶媒のドナー数が18以下であるため、酸化分解電位がリチウム電極に対して1V以上となり易く、4V以上の高電圧な電池に適している利点も有している。なおECのドナー数は16.4である。

【0051】前記第2種の溶媒のより好ましいドナー数は、16.5以下である。また、前記第2番の溶媒の粘度は、25°Cにおいて、28mPa以下であることが好ましい。また、電解液の非水溶媒のエチレンカーボネートの配合比は、10VOL%~80VOL%であることが好ましい。この範囲を逸脱すると導電性的低下あるいは溶媒の分解がおき、充放電効率が低下する。より好ましい範囲は20VOL%~75VOL%である。非水溶媒中のエチレンカーボネートの比率を20VOL%以上に高めるほうが、エチレンカーボネートのリチウムイオンへの溶媒和が容易になり、溶媒の分解を抑える効果が高くなる。

【0052】エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である前記溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、アセトニトリル(AN)、ニトロメタン(NM)、ニトロベンゼン(NB)、酢酸エチル(EA)、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル(MA)などが挙げられる。エチレンカーボネートと混台する第2の溶媒は、エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である前記溶媒のうち1種または複数種混台して用いれば良い。より好ましい溶媒組成としてはECとDECとの混台溶媒又はECとPCとDECとの混台溶媒、又はECとγ-BLとDECとの混台溶媒であって、いづれの場合であっても混台溶媒中のDECの体積比率が60%以下のものである。DECが60%を越えると引火点が低くなり、安全上好ましくない。また、これらの溶媒の他に粘度をさらに下げる融点から、ジエトキシエタン等のエーテル類を溶媒全体の体積の30体積%以下添加しても良い。

【0053】一方、上記のような非水溶媒中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物、例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類などが挙げら

れる。非水溶媒を本願発明のリチウム二次電池の電解液に用いる場合には、これらの不純物はできるだけ低減する事が好ましい。具体的には、水分を50ppm以下かつ有機過酸化物が、1000ppm以下あることが好ましい。これらの不純物は、黒鉛化物の表面に導電性の悪い被膜を形成し、電極の導電性を低下させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下等に影響を与える恐れがある。また、電池を高温(60°C以上)にて貯蔵した際に自己放電を生じる恐れがある。

【0054】また、本願発明に係る非水電解液に用いる電解質としては、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ピストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム(LiN(CF₃SO₃)₂)などリチウム塩(電解質)が挙げられる。

【0055】前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は0.5~2.0モル/Lとすることが望ましい。より好ましい電解質はLiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₃)₂である。この電解液を用いると、導電性が高くなり、かつ電池の安全性にも優れている。特にLiN(CF₃SO₃)₂を用いると高温(60°C以上)での貯蔵特性、サイクル性能に優れており望しい。これは、LiN(CF₃SO₃)₂は正極活性物質との反応性が低いためと、溶媒中の化学的安定性が高いためである。なお、本発明に係る電解質は、上記の物質に限定されるものではない。

【0056】一方、本発明者らは、上記したエチレンカーボネート(EC)と、前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒(以下第2の溶媒と記載する)との混台溶媒が、負極として示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有し、黒鉛構造のα軸方向の結晶子の平均長さ(sha)が20nm以上100nm以下であり、硫黄含有率が、1000ppm以下の炭素質物を用いたリチウム二次電池の電解液の溶媒として有効であり、この溶媒、及び炭素質物を用いることにより容量、充放電効率及びサイクル寿命に優れたりチウム二次電池を用いることが出来ることを見出だした。

【0057】すなわち本願の第2の発明は、正極と、リチウムイオンを吸収・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記非水電解液は、エチレンカーボネートと、前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒との混台溶媒を主体とする非水溶媒にリチウム塩を溶解したものであり、かつ前記炭素質物は、示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有し、黒鉛構造のα軸方向の結晶子の平均長さ(sha)が20nm以上100nm以下であり、硫黄含有率が、1000ppm以上

であることを特徴とするリチウム二次電池である。
【0058】本願第2の発明のリチウム二次電池に用いられる負極の炭素質物としては、示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有していることが必要である。示差熱分析においてこの範囲に発熱ピークを有する炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、リチウムイオンが黒鉛構造における六角網面層の層間へ可逆的に吸蔵・放出される性質を示す。また、非水溶媒に対し活性な無定型炭素が少ない炭素質物であると考えられる。前記発熱ピークが700°C未満にしか存在しない炭素質物であると、黒鉛構造が未発達の炭素質物が炭素質物中に混在するため、リチウムイオンの、黒鉛構造における六角網面の層間への可逆的な出入りが少ないものと考えられる。また非水溶媒に対し活性な無定型炭素が多く存在し、非水溶媒が還元分解されやすくなると考えられる。上記示差熱分析による発熱ピークの値は、好ましくは、800°C以上より好ましくは、840°C以上である。

【0059】また、本願第2の発明における負極の炭素質物は、X線回折により得られる(110)面の回折ピークによる黒鉛構造のa軸方向の結晶子の平均長さ(La)が20nm以上100nm以下である。また、(La)の値は、40nm以上80nmであることがより好ましい。(La)が20nm以上100nm以下炭素質物は、黒鉛構造が適度に発達しており、かつ結晶子のa軸方向の長さが適度であるため、リチウムイオンが層間に拡散しやすくなり、また、リチウムイオンの出入りするサイトが多くなり、リチウムイオンがより多く吸蔵・放出できる性質を示す。
【0060】また、本願第2の発明における負極の炭素質物は、硫黄の含有量が1000ppm以下(0ppmを含む。)である。硫黄の含有率が1000ppm以下の低い値に抑えることにより、炭素質物の格子中の欠陥が少なく、リチウムイオンが吸蔵・放出反応がスムーズに進行し、また、非水溶媒の還元分解を抑制する。

【0061】炭素質物中に含まれる硫黄が多すぎると、黒鉛構造の格子中に欠陥が多く発生し、黒鉛結晶の崩れが生じ、リチウムイオンの負極への吸蔵・放出反応を妨げる。黒鉛結晶の崩れにより黒鉛構造の非水溶媒に対し活性な面が露出され、非水溶媒が分解しやすくなる。また、電解液中の溶媒やリチウムイオンと炭素質物中の硫黄との反応が生じ溶媒を分解させたり、リチウムイオンの電極反応を妨げるなどの現象が起こり、容量、充放電特性及びサイクル寿命の低下の原因になるとと考えられる。

【0062】その他の負極の炭素質物中に不純物として、酸素、窒素、また、鉄、ニッケルなどの遷移金属などの不純物は出来るだけ少ないことが好ましい。具体的には、酸素、窒素は各々50ppm以下(0ppmを含む)、鉄、ニッケルなどの遷移金属は、各々50ppm以下(0ppmを含む)であることが望ましい。

【0063】本願第2の発明に係る炭素質物のX線回折

による(d₀₀₂)、(Lc)、黒鉛構造の(101)回折ピーク(P₁₀₁)と(100)回折ピーク(P₁₀₀)の強度比P₁₀₁/P₁₀₀は本願の第1の発明に関する説明に記載した範囲であることが望ましい。

【0064】また、本願第2の発明に係る炭素質物の真密度、粒度分布、N、ガス吸着のBET法による比表面積は、本願の第1の発明に関する説明に記載した範囲であることが望ましい。

【0065】本願の第2の発明に係る電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)と、前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒(以下第2の溶媒と記載する)との混合溶媒を用いる。具体的には、本願の第1の発明に関する説明に記載した通りである。

【0066】また、本願第2の発明に係る正極、及び电解質は、本願の第1の発明に関する説明の記載に準じる。本発明の負極の炭素質物としては、とくに硫黄の含有量の少ない高純度な原料から黒鉛化したグラファイト、また、硫黄の含有量の少ない高純度な石油ビッチ、コールタール、重質油、合成ビッチ、合成高分子、有機樹脂などを原料として、黒鉛化あるいは炭素化したコーカス、炭素繊維、球状炭素体、樹脂焼成体、気相成長炭素体などが挙げられる。

【0067】負極の炭素質物中に含有される硫黄の含有量及び本願発明に係る非水溶媒とリチウムの吸蔵放出反応、非水溶媒の分解などの関連についての詳しい機構については明らかになっていないが、本発明に係る混合溶媒は、示差熱分析で700°C以上に発熱ピークを有し、黒鉛構造のa軸方向の結晶子の平均長さ(La)が20nm以上100nm以下で示される。適度に黒鉛化度の高い炭素質物に対して還元分解しにくく安定である。また、リチウムイオンと負極中の硫黄との反応(Li_xS_yの生成)およびこれに伴う非水溶媒の還元分解が、炭素質物中の硫黄含有量の低減、およびドナー数の少ない非水溶媒(酸化しにくい溶媒)の使用により抑制され、リチウムイオンの吸蔵放出が阻害されること無く、また、溶媒が還元分解も抑えられるものと考えられる。

【0068】したがって、本願の第2の発明により、負極の炭素質物にリチウムが多く吸蔵、放出され、かつまた、非水溶媒の分解も低減されるため、容量が大きくしかも充放電効率、およびサイクル寿命に優れたりチウム電池を得ることができる。

【0069】また、本発明者らは、ビッチ系材料の炭素化物または黒鉛化物を負極としたリチウム二次電池において、前記炭素化物または黒鉛化物の全層元素の含有量が50ppm以下(0ppmを含む)、ケイ素の含有量が50ppm以下(0ppmを含む)、窒素の含有量が1000ppm以下(0ppmを含む)、硫黄の含有量が1000ppm以下に低減することにより、特に1サイクル目の充放電効率が高く可逆的に優れたりチウム二次電池が得られることを見出

だした。

【0070】つまり、本願の第3の発明は、正極と、リチウムイオンを吸収・放出する炭素質物からなる負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記炭素質物はピッチ系材料の炭素化物または黒鉛化物で、示差熱分析による発熱ピークが700°C以上であり、金属元素の含有量が50ppm以下(0ppmを含む)、ケイ素の含有量が50ppm以下(0ppmを含む)、窒素の含有量が1000ppm以下(0ppmを含む)、硫黄の含有量が1000ppm以下(0ppmを含む)であることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0071】本願発明に係る負極の炭素質物としては、ピッチ系原料、具体的にはコールタール、石油ピッチ、または合成ピッチを約800°C～約2000°Cで熱処理して得られるコークス、樹脂焼成体、また、同原料を約2000°C～約3000°Cの温度で熱処理して得られる黒鉛化物やグラファイトが挙げられる。好みしくはメソフェーズピッチから得られるメソフェーズ小球体、あるいは、メソフェーズピッチ系炭素繊維を約800°C～約2000°Cで炭素化した炭素質物、もしくは、約2000°C～約3000°Cで黒鉛化した炭素質物を用いると空疋、充放電効率、サイクル寿命に優れたリチウム二次電池が得られる。

【0072】上記の炭素質物としては、原料の純度の高いものを用いる事が必要である。また、炭素質物を約2000°C～約3000°Cの炭素化あるいは黒鉛化処理を行う場合、同時に不純物の除去処理を行うことも有効である。炭素原料から硫黄または硫黄化合物を除去するには、炭素質物に2000°C～3000°C、より好みしくは、2300°C～2800°Cの温度でCuCl₂などのルイス酸や塩素ガス若しくは、金属性ナトリウムを作用させて加熱処理する方法があげられる。加熱処理は炭素原料の炭素化または、黒鉛化のための熱処理時と同時、あるいは熱処理後に行なうことが好ましい。

【0073】また、炭素質物の熱処理時の焼成炉として、Fe等の重金属を含まないステンレス製の炉を用いることが好ましい。リチウム二次電池の負極の炭素質物中の上記元素が上記の値であると、インタークレートしたりチウムイオンが不純物元素と反応して消費されることが防止され、結果として、例えば、炭素質物中の硫黄とりチウムイオンが反応した場合、Li₂S-などの安定な基やLi₂Sなどの化合物を作るため、その分のリチウムが、放電に寄与しなくなると考えられる。また、生じたLi₂Sなどの化合物が、炭素層間の障害物となり、リチウムイオンのスムーズな挿入を妨げるなどの現象が生じ、充放電効率の低減を生じる。また、上記の不純物を除去することにより、既グラファイト構造を有する結晶子中の歪みが少くなりリチウムイオンの挿入脱離に関してより理想的な層構造をより低い熱処理温度で実現できることができると考えられる。本願の第3の発明に係る電解液の非水溶媒、正極、及び電解質は、本願第1

の発明に関する説明の記載に準じる。

【0074】

【実施例】以下、本発明を円筒形リチウム二次電池に適用した例で詳細に説明する。

(実施例1)まず、本願の第1の発明(請求項1記載の発明)、第2の発明(請求項4記載の発明)、の実施例を示す。

【0075】図1に、本実施例で用いた円筒形リチウム二次電池の構成を示す。図1において、1は底部に絶縁体2が配置された有底円筒状のステンレス容器である。

この容器1内には、負極群3が収納されている。この負極群3は、正極4、セバーティ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を負極6が外側に位置するように巻き状に巻き回した構造になっている。

【0076】前記正極4は、リチウムコバルト酸化物(Li_xCoO₂(0.8≤x≤1))粉末80重量%をアセチレンブラック15重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末5重量%と共に混合し、シート化し、エキスバンドメタル集電体に圧着した形状になっている。前記セバーティ5は、ポリプロピレン性多孔質フィルムから形成されている。

【0077】負極6は、後述する方法で得た炭素質物98重量%をエチレンプロピレン共重合体2重量%と共に混合し、これを集電体としてのステンレス缶に10mg/cm²の量で塗布したものである。

【0078】前記容器1内には、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーポネート(EC)とジエチルカーポネート(DEC)の混合溶媒(混合比50:50)に1.0モル/L溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジエチルカーポネートのドナー数は16である。また、前記非水電解液中に含まれるH₂O量は、100ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0079】前記負極群3上には、中央部が開口された絶縁紙7が載置されている。さらに、前記容器1の上部開口部には、絶縁封口板8が該容器1へのかしめ加工などにより液密に設けられており、かつ該絶縁封口板8の中央には正極端子9が嵌合されている。この正極端子9は、前記負極群3の正極4に正極リード10を介して接続されている。なお負極群3の負極6は負極リード(図示しない)を介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0080】前記炭素質物は以下の方法で得られた。まず、硫黄の含有量が8000ppmである石油ピッチから得られた異方性ピッチの純度が100体積%のメソフェーズピッチを原料として、該ピッチを短継縫に紡糸し、さらにアルゴン雰囲気下で1000°Cにて熱処理し炭素化してメソフェーズピッチ系の炭素繊維を得た。該メソフェーズピッチ系の炭素繊維は、纖維径12μmであった。該炭素繊維を、得られた炭素粉末が平均粒径25μm、粒度分布で

1~50μmに90体積%が存在するように、かつ粒径が0.5μm以下の粒子を除去するよう適度に粉碎後、アルゴン雰囲気下で3000°Cにて黒鉛化し、さらに2400°Cの塩素ガス雰囲気下で熱処理した。

【0081】得られた炭素質物は、平均粒径25μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1~50μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は5m²/gであった。

【0082】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定したところ、P₁₀₀/P₁₀の値は、1.0で*

* あった。(d₁₀₀)は0.3375nm、(Lc)は21nm、(La)は40nmであった。また、示差熱分析による発熱ピークは、870°Cであった。また、炭素質物中の硫黄の含有量は、100ppmであった。その他酸素の含有量100ppm、窒素の含有量100ppm、Fe、Niは各々1ppmであった。上記P₁₀₀/P₁₀(d₁₀₀)(Lc)、(La)、(S)の含有量を表1に示す。また、用いた電解液の非水溶媒も表1に併記する。

【0083】

【表1】

実験番号	原 料	P ₁₀₀ /P ₁₀	示差熱分析による ピーク位置(°C)	非水溶媒 (混合比率)	
				(d ₁₀₀) (nm)	(Lc) (nm)
1	ナノ-ダイヤモンド	1.1	810	0.3115	11
2	ナノ-ダイヤモンド 小球体	1.15	850	0.3151	11
3	ナノ-ダイヤモンド	1.4	845	0.3111	11
4	石油コーキス	1.18	190	0.3157	10
5	ナノ-ダイヤモンド	1.9	820	0.3111	10
6	ナノ-ダイヤモンド 小球体	1.2	851	0.3110	10
7	ナノ-ダイヤモンド	1.1	866	0.3111	11
8	ナノ-ダイヤモンド 小球体	1.2	854	0.3118	21
9	ナノ-ダイヤモンド 小球体	1.2	854	0.3118	21
10	ナノ-ダイヤモンド	1.0	165	0.3111	11
11	ナノ-ダイヤモンド	1.0	165	0.3111	11
12	ナノ-ダイヤモンド	0.15	180	0.3195	11
13	ナノ-ダイヤモンド	1.1	150	0.3100	10
14	ナノ-ダイヤモンド 小球体	1.0	860	0.3159	15
15	ナノ-ダイヤモンド	1.1	154	0.3175	21
16	ナノ-ダイヤモンド	0.6	190	0.3111	11.1
17	ナノ-ダイヤモンド	0	100	0.310	1.5
					11
					100

【0084】(実施例2)以下に示すような炭素質物及び電解液を用い、炭素質物及び非水溶媒以外は実施例1

と同様な電池を組み立てた。
50 【0085】硫黄の含有量が2000ppmである低硫黄のコ

ールタールから得られた異方性ビッチの純度が98体積%のメソフェーズビッチを原料として、得られたメソフェーズ球晶をアルゴン雰囲気下で1000°Cにて熱処理しメンフェーズ小球体を得た。さらに炭素質物表面の0.5μm以下の付着粒子を除去するため該メソフェーズ小球体を空気中400°Cにて熱処理した。その後2800°Cにて黒鉛化した。

【0086】得られた炭素質物は、平均粒径10μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は2体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は5m²/gであった。

【0087】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₀₀ / P₁₀₀₀、(d₁₀₀)、(Lc)、(La)の値を表1に併記した。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、200ppmであった。その他酸素の含有量100ppm、窒素の含有量は100ppm、Fe、Niは各々3ppmであった。

【0088】(実施例3)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例1と同様の、電池を組み立てた。

【0089】硫黄の含有量が5000ppmである低硫黄の石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が100体積%のメソフェーズビッチを原料として、該ビッチを短纖維に紡糸し、さらにアルゴン雰囲気下で1000°Cにて炭素化してメンフェーズビッチ系の炭素纖維を得た。該メンフェーズビッチ系炭素纖維は、纖維径15μmであった。該炭素纖維を平均粒径25μm、粒度分布で1～60μmに90体積%が存在するように、かつ粒径が0.5μm以下の粒子を除去する条件で粉碎後、アルゴン雰囲気下で3000°Cにて熱処理して黒鉛化した。

【0090】得られた炭素質物は、平均粒径20μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は1体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は5m²/gであった。

【0091】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₀₀ / P₁₀₀₀、(d₁₀₀)、(Lc)、(La)の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、200ppmであった。その他酸素の含有量100ppm、窒素の含有量は100ppm、Fe、Niは各々2ppmであった。

【0092】(実施例4)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例1と同様の、電池を組み立てた。

【0093】前記炭素質物は、硫黄の含有量が5000ppmの低硫黄の石油ビッチから得られた石油コードクスをアルゴン雰囲気下で1000°Cにて熱処理し炭素化した後、該石

油コードクスを平均粒径15μm、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在するよう、かつ粒径が0.5μm以下の粒子を除去する条件で粉碎後、アルゴン雰囲気下で2800°Cの温度で熱処理して黒鉛化した。

【0094】得られた炭素質物は、平均粒径25μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は1体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は5m²/gであった。

【0095】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₀₀ / P₁₀₀₀、(d₁₀₀)、(Lc)、(La)の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は700ppmであった。その他酸素の含有量200ppm、窒素の含有量は300ppm、Fe、Niは各々3ppmであった。

【0096】(実施例5)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0097】負極に用いる炭素質物として、硫黄の含有量が5000ppmの低硫黄の石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が100体積%からなるメソフェーズビッチを原料として、該メソフェーズビッチを短纖維に紡糸し、アルゴン雰囲気下で3000°Cにて黒鉛化しメソフェーズビッチ系炭素纖維を得た。前記メソフェーズビッチ系の炭素纖維を粉碎し、平均粒径30μm、粒度分布で1～60μmに90体積%が存在するように、かつ粒径が0.5μm以下の粒子を除去する条件で粉碎した。さらに得られた炭素化粉末を再び2500°Cの温度で熱処理した。

【0098】得られた炭素質物は、平均粒径15μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は5体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は8m²/gであった。

【0099】また、上記炭素質物についてX線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₀₀ / P₁₀₀₀、(d₁₀₀)、(Lc)、(La)の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液中の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、200ppmであった。酸素の含有量100ppm、窒素の含有量100ppm、Fe、Niは各々1ppmであった。

【0100】(実施例6)以下に示すような炭素質物及び電解液を用い、炭素質物及び非水溶媒以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0101】硫黄の含有量が5000ppm、窒素の含有量が7000ppmのコールタールビッチから得られた異方性ビッチの純度が98体積%のメソフェーズビッチを原料として、メソフェーズ球晶を抽出した。得られたメソフェーズ球晶をアルゴン雰囲気下で1000°Cにて熱処理しメンフェーズ小球体を得た。前記メソフェーズ小球体はラメラ状の配向性を有していた。さらに炭素質物表面の0.5μm以下の付着粒子を除去するため該メソフェーズ小球体

21

を400°Cにて熱処理した。前記メソフェーズ小球体をアルゴン雰囲気下で3000°Cで熱処理して黒鉛化した。

【0102】得られた炭素質物は、平均粒径10μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は3体積%であった。また、N₂ガス吸着BET法による比表面積は3m²/gであった。

【0103】また、上記炭素質物についてX線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した、P₁₀₀ / P₁₀₀₀、(d₀₀₂)、(Lc)、(La)の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液中の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、400ppmであった。

【0104】また、炭素質物中の酸素、および窒素の含有量は、いずれも500ppm以下、鉄およびニッケルなどの金属の含有量は各々50ppm以下であった。本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)と酢酸メチル(MA)の混合溶媒(混合体積比率60:30:20)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジエチルカーボネートのドナー数は16である。また、酢酸メチルのドナー数は15.9である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は20ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0105】(実施例7)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例6と同様な電池を組み立てた。

【0106】硫黄の含有量が5000ppmの低硫黄の石油ピッチから得られた異方性ピッチの純度が99体積%のメソフェーズピッチを原料として、該ピッチを短繊維に紡糸し、さらに1000°Cにて炭素化しメソフェーズピッチ系炭素繊維を得た。前記メソフェーズピッチ系炭素繊維は放射状の配向性を有しており、であり、平均繊維径が7μmであった。前記メソフェーズ小球体を3000°Cで熱処理して黒鉛化した後、平均粒径10μm、粒度分布で1~80μmに90体積%が存在するように、かつ粒径が5μm以下の粒子を除去する条件で粉碎した。再びアルゴン雰囲気下で2500°Cの温度で熱処理した。

【0107】得られた炭素質物は、平均粒径7μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は3体積%であった。また、N₂ガス吸着BET法による比表面積は9m²/gであった。

【0108】また、上記炭素質物についてX線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した、P₁₀₀ / P₁₀₀₀、(d₀₀₂)、(Lc)、(La)の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液中の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、400ppmであった。

【0109】(実施例8)以下に示すような電解液を用い、非水溶媒以外は実施例6と同様な電池を組み立てた。

22

た。

【0110】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)と酢酸メチル(MA)の混合溶媒(混合体積比率60:30:20)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジエチルカーボネートのドナー数は16.5である。また、酢酸メチルのドナー数は15.9である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は20ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0111】(実施例9)以下に示すような電解液を用い、非水溶媒以外は実施例6と同様な電池を組み立てた。

【0112】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とアーブチロラクトン(Α-BL)とニトロメタン(NM)の混合溶媒(混合体積比率60:30:10)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、アーブチロラクトンのドナー数は15.9である。ニトロメタンのドナー数は2.7である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は20ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0113】(実施例10)以下に示すような電解液を用い、非水溶媒以外は実施例7と同様な電池を組み立てた。

【0114】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とアーブチロラクトン(Α-BL)の混合溶媒(混合体積比率60:10)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、アーブチロラクトンのドナー数は15.9である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は10ppm、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0115】(実施例11)以下に示すような電解液を用い、非水溶媒以外は実施例7と同様な電池を組み立てた。

【0116】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比率60:40)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジエチルカーボネートのドナー数は16.5である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は20ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0117】以下本願の第1の発明(請求項1記載)及び第3の発明(請求項4記載)の実施例について説明する。

(実施例12)以下に示すような炭素質物及び電解液を用い、炭素質物及び非水溶媒以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0118】硫黄の含有量が8000ppmである石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が99体積%のメソフェーズビッチを原料として、繊維状に紡糸し1000°Cに炭素化しメソフェーズビッチ系炭素繊維を得た。該メソフェーズビッチ系炭素繊維の繊維径は15μmであった。その後、平均粒径30μm、粒度分布で1～80μmに90体積%が存在するように、かつ粒径が5μm以下の粒子を除去するような条件で粉碎した。さらに該メソフェーズビッチ系炭素繊維を、塩素ガス及びアルゴンガス混合ガス雰囲気中で2500°Cで熱処理した。得られた炭素質物は、平均粒径30μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1～80μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は3体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は4m²/gであった。

【0119】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P_{...} / P_{...} (d_{...}) (Lc) (La) の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク及び電解液中の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、100ppmであった。その他酸素の含有量100ppm以下、窒素の含有量100ppm以下、Fe, Ni, V, Al, Cu, Ca, K, Zn, Cr, Siは各々1ppm以下であった。

【0120】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶媒(混合体積比率50:50)に1.0モル/L溶解した組成の非水電解液が収容されている。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は20ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0121】(実施例13)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例12と同様な電池を組み立てた。

【0122】硫黄の含有量が8000ppmである石油ビッチから得られた、異方性ビッチの純度が99体積%のメソフェーズビッチを原料として、繊維状に紡糸し1000°Cにて炭素化しメソフェーズビッチ系炭素繊維を得た。該メソフェーズビッチ系炭素繊維は、繊維径が7μmであった。その後、平均粒径30μm、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在するようにかつ、粒径が0.5μm以下の粒子を除去するような条件で粉碎した。さらに該メソフェーズビッチ系炭素繊維を、塩素ガス及びアルゴンガス混合ガス雰囲気中で2800°Cで熱処理した。得られた炭素質物は、平均粒径30μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は3体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は4m²/gであった。

【0123】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P_{...} / P_{...} (d_{...}) (Lc) (La) の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク及び電解液の非水溶媒を表1に併記し

た。炭素質物中の硫黄の含有量は、100ppmであった。その他酸素の含有量100ppm以下、窒素の含有量は100ppm以下、Fe, Ni, V, Al, Cu, Ca, K, Zn, Cr, Siは各々1ppm以下であった。

【0124】(実施例14)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例12と同様な電池を組み立てた。

【0125】硫黄の含有量が2000ppm、窒素の含有量が1200ppmであるコールタールから得られた異方性ビッチの純度が98体積%のメソフェーズビッチを原料として、

10 メソフェーズ球晶を抽出し、得られたメソフェーズ球晶を1000°Cにて炭素化しメソフェーズ小球体を得た。該メソフェーズ小球体を、塩素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気で2800°Cで熱処理した。得られた炭素質物は、平均粒径5μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は5体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は3m²/gであった。

【0126】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P_{...} / P_{...} (d_{...}) (Lc) (La) の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、100ppmであった。その他酸素の含有量100ppm以下、窒素の含有量は100ppm以下、Fe, Ni, V, Al, Cu, Ca, K, Zn, Cr, Siは各々1ppm以下であった。

【0127】(実施例15)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例12と同様な電池を組み立てた。

30 【0128】硫黄の含有量が8000ppmである石油ビッチから得られた、異方性ビッチの純度が99体積%のメソフェーズビッチを原料として、繊維状に紡糸し1000°Cにて炭素化しメソフェーズビッチ系炭素繊維を得た。該メソフェーズビッチ系炭素繊維は、繊維径が12μmであった。該メソフェーズビッチ系炭素繊維を平均粒径7μm、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在するようにかつ、粒径が5μm以下の粒子を除去するような条件で粉碎した。その後、該メソフェーズビッチ系炭素繊維をアルゴンガス雰囲気中で3000°Cで熱処理した。得られた炭素質物は、平均粒径30μmの黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で1～30μmに90体積%が存在するように、かつ粒径が5μm以下の粒子の粒度分布は3体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は9m²/gであった。

40 【0129】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P_{...} / P_{...} (d_{...}) (Lc) (La) の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、600ppmであった。その他酸素の含有量100ppm以下、窒素の含有量は100ppm以下、

F e, N i, V, A l, Cu, Ca, K, Z n, C r, S i は各々 3 ppm 以下であった。

【0130】次に本願の第2の発明（請求項3記載）の実施例を示す。

（実施例16）以下に示すような炭素質物及び電解液を用い、炭素質物と非水溶媒以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0131】硫黄の含有量が 8000ppm である石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が 95体積% のメソフェーズビッチを原料として、織維状に紡糸し 1000°C にて炭素化しメソフェーズビッチ系炭素織維を得た。該メソフェーズビッチ系炭素織維は、織維径は 3 μm であった。該メソフェーズビッチ系炭素織維を塩素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気中で 2300°C で熱処理した。その後、粒径が 0.5 μm 以下の粒子を除去するような条件で粉碎した。得られた炭素質物は、平均粒径 15 μm の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で 1 ~ 80 μm に 90 体積% が存在するようにし、粒径が 0.5 μm 以下の粒子の粒度分布は 0 体積% であった。また、N₂ガス吸着 BET 法による比表面積は 5 m² / g であった。

【0132】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₀₀, / P₁₀₀₀, (d₁₀₀), (Lc), (La) の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、及び電解液の非水溶媒を表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、100ppm であった。その他酸素の含有量が 100ppm、窒素の含有量は 100ppm、F e, N i は各々 1 ppm であった。

【0133】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム (LiPF_x) をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率 50 : 50）に 1.0モル / l 溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジエチルカーボネートのドナー数は 16.5 である。前記非水電解液中に含まれる H₂O 量は 20ppm 以下、エチレングリコールは 100ppm 以下であった。

【0134】次に本願の第3の発明（請求項4記載）の実施例を示す。

（実施例17）以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例12と同様な電池を組み立てた。

【0135】前記炭素質物は、硫黄の含有量が 5000ppm である低硫黄の石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が 99 体積% のメソフェーズビッチを原料として、織維状に紡糸し、アルゴンガス雰囲気中で 1000°C にて炭素化してメソフェーズビッチ系炭素織維を得た。該メソフェーズビッチ系織維は織維径は 12 μm であった。その後、該炭素粉末を平均粒径 7 μm、粒度分布で 1 ~ 80 μm に 90 体積% が存在し、粒径が 0.5 μm 以下の粒子を除去するように粉碎した。得られた炭素質物は、平均粒径 7 μm の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で 1 ~ 80 μm に 90 体積% が存在し、粒径が 0.5 μm 以下の粒子の粒度分布は 0 体積% であった。また、N₂ガス吸着 BET 法

による比表面積は 3 m² / g であった。

【0136】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₀₀, / P₁₀₀₀, (d₁₀₀), (Lc), (La) の値を表1に示す。また、示差熱分析による発熱ピークを表1に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、1000ppm であった。その他酸素の含有量 100ppm 以下、窒素の含有量は 100ppm 以下、F e, N i, V, A l, Cu, Ca, K, Z n, C r, S i は各々 3 ppm 以下であった。

【0137】また、本発明の第1の発明（請求項1及び請求項2に記載）の別の実施例を以下に示す。

（実施例18）図1に、本実施例で用いた円筒形リチウム二次電池の構成を示す。図1において、1 は底部に絕縁体 2 が配置された有底円筒状のステンレス容器である。この容器1内には、電極群3が収納されている。この電極群3は、正極4、セバレータ5及び負極6をこの順序で積層した帶状物を負極6が外側に位置するように巻き戻した構造になっている。

【0138】前記正極4は、リチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO₂ (0.8 ≤ x ≤ 1)) 粉末 91重量% をアセチレンブラック 3.5重量%、グラファイト 3.5重量% 及びエチレンプロピレンジエンモ粉末 2 重量% の混合物にトルエンを加え、よく混合し、厚さ 30 μm のアルミニウム耐薬剤体に塗付後プレスしたものである。前記セバレータ5は、ポリプロピレン性多孔質フィルムから形成されている。

【0139】負極6は後述する方法で得た炭素質物 96.7 重量% をステレンブタジエンゴム 2.2 重量% とカルボキシメチルセルロース 1.1 重量% と共に混合し、これを集束体としての銅箔に塗付したものである。

【0140】前記容器1内には、六フッ化りん酸リチウム (LiPF_x) をエチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) とジェチルカーボネート (DEC) の混合溶媒（混合体積比率 40 : 30 : 30）に 1.0モル / l 溶解した組成の非水電解液が収容されている。

【0141】前記電極群3上には、中央部が開口された絶縁紙7が設置されている。さらに、前記容器1の上部開口部には、絶縁封口板8が該容器1へのかしめ加工などにより液密に設けられており、かつ該絶縁封口板8の中央には正極端子9が嵌合されている。この正極端子9、前記電極群3の正極4に正極リード10を介して接続されている。なお電極群3の負極リード（図示しない）を介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0142】前記炭素質物は以下の方法で得られた。まず、硫黄の含有量が 8000ppm である石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が 100 体積% のメソフェーズビッチを原料として、該ビッチを短織維に紡糸し、さらにアルゴンガス雰囲気下で 1000°C にて熱処理化し炭素化してメソフェーズビッチ系の炭素織維を得た。該メソフェ

27

一ズビッチ系の炭素繊維は、繊維径 $12\mu\text{m}$ であった。該炭素繊維を、得られる炭素粉末が平均繊維長 $30\mu\text{m}$ 、粒度分布で $1\sim50\mu\text{m}$ に90体積%が存在するように、かつ粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子を少なく(5体積%以下)するよう適度に粉碎後、真空中で 3000°C にて黒鉛化した。

【0143】得られた炭素質物は、平均繊維長 $30\mu\text{m}$ の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で $1\sim50\mu\text{m}$ に90体積%が存在した。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は $5\text{m}^2/\text{g}$ であった。なお、電子顕微鏡観察による結晶子の配向性は放射状であった。

【0144】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定したところ、 P_{101}/P_{100} の値は1.0であった。 (d_{002}) は 0.3375nm 、 (L_c) は 21nm 、 (L_a) は 40nm であった。 L_a/L_c は1.91であった。また、炭素質物中の硫黄の含有量は 100ppm であった。その他酸素の含有量 100ppm 以下、窒素の含有量は 100ppm 以下、Fe、Niは各 1ppm であった。上記 P_{101}/P_{100} 、 (d_{002}) 、 (L_c) 、 (L_a) 、 L_a/L_c 、硫黄の含有量を表2に示す。また用いた電解液の非水溶媒も表2に併記する。

【0145】

[表2]

10

20

30

28

実施例	原材	P_{101}/P_{100}	示差熱分析による ビーク位置 (°C)	(d_{002}) (nm)	(L_c) (nm)	(L_a) (nm)	L_a/L_c	Sの含有量 (ppm)	非水溶媒 (混合比率)
18	ノワーベル 系繊維	1.0	805	0.3375	21	40	1.91	100 以下	[Li/PC/DEC 10:10:30]
19	ノワーベル 系繊維	1.0	815	0.3371	21	28	1.33	100 以下	[Li/PC/DEC 10:10:30]

40 【0146】(実施例19)以下に示すような炭素質物及び電解質を用いた以外、実施例18と同様な電池を組み立てた。非水電解液の電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂を $1\text{mol}/\text{l}$ として用いた。

【0147】本実施例にて用いた炭素質物は以下のようにして得られた。前記炭素質物は以下の方法で得られた。まず、硫黄の含有量が 8000ppm である石油ビッチから得られた異方性ビッチの純度が100体積%のメソフェーズビッチを原料として、該ビッチを短繊維に紡糸し、さらにアルゴンガス雰囲気下で 1000°C にて熱処理化し炭化してメソフェーズビッチ系の炭素繊維を得た。該メ

50

ソフェーズピッチ系の炭素樹脂は、樹脂径 $16\mu\text{m}$ であった。該炭素樹脂を、得られる炭素粉末が平均樹脂長 $40\mu\text{m}$ 、粒度分布で $1\sim60\mu\text{m}$ に90体積%が存在するように、かつ粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子を除去するよう適度に粉碎後、真空中で 3000°C にて黒鉛化した。

【0148】得られた炭素質物は、平均樹脂長 $30\mu\text{m}$ の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で $1\sim60\mu\text{m}$ に90体積%が存在し、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は $3\text{m}^2/\text{g}$ であった。なお、電子顕微鏡観察による結晶子の配向性は放射状であった。

【0149】X線回折により各種パラメータを半価幅中点法で測定したところ、 P_{101}/P_{100} の値は1.0であった。 (d_{002}) は 0.337nm 、 (L_c) は 21nm 、 (L_a) は 23nm であった。 L_a/L_c は1.33であった。また、炭素質物中の硫黄の含有量は 100ppm 以下であった。その他酸素の含有量 100ppm 以下、窒素の含有量は 100ppm 以下、Fe、Niは各々 1ppm であった。

【0150】上記 P_{101}/P_{100} 、 (d_{002}) 、 (L_c) 、 (L_a) 、 L_a/L_c 、硫黄の含有量を表2に併記する。また用いた電解液の非水溶媒も表2に併記する。

(比較例1) 以下に示すような炭素質物を用い、炭素質*

比較例	原 因	P_{101}/P_{100}	示差熱分析による ピーク位置 (°C)	(d_{002}) (nm)	(L_c) (nm)	(L_a) (nm)	Sの含有量 (ppm)	非水溶媒 (混合比率)
1	ソフェーズ小球体	2.3	- 820	0.3369	30	116	400	EC/DEC (50/50)
2	天然黒鉛	2.5	780	0.3355	43	59.8	700	EC/DEC (50/50)
3	ソフェーズ小球体	0.65	750	0.339	18	60	1200	EC/DEC (50/50)
4	ソフェーズ小球体	0.65	750	0.339	18	60	1200	EC/DME (50/50)
5	ソフェーズ小球体	0.65	750	0.339	18	60	1200	EC (1:1)
6	ソフェーズ小球体	0.65	750	0.339	18	60	1200	EC/DME (1:1)
7	ソフェーズ小球体	0	685	0.359	1.5	-	2300	EC/DEC
8	ソフェーズ小球体	0	680	0.355	2.0	3.9	1100	EC/PC (50:50)

【0154】(比較例2) 以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0155】前記炭素質物は以下の方法で得られた。まず、天然黒鉛を粉碎した。得られた炭素質物は、平均粒径 $15\mu\text{m}$ の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で $1\sim80\mu\text{m}$ に90体積%が存在し、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は8体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は $5.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0156】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。 P_{101}/P_{100} 、 (d_{002}) 、 (L_c) 、 (L_a) の値を表3に示す。また、示差熱分析に

* 物以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0151】前記炭素質物は、硫黄の含有量が 8000ppm 、窒素の含有量が 9000ppm であるコールタールから得られたメソフェーズピッチを原料として、メソフェーズ球晶を抽出しアルゴンガス雰囲気下で 1000°C にて炭素化しメソフェーズ小球体を得た。該メソフェーズ小球体は、異方性ピッチの純度が100体積%であった。該メソフェーズ小球体を 2800°C にて黒鉛化した。得られた炭素質物は、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の黒鉛化炭素粉末であり、粒度分布で $0.1\sim40\mu\text{m}$ に90体積%が存在し、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は7.5体積%であった。また、N₂ガス吸着 BET法による比表面積は $5.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0152】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。 P_{101}/P_{100} 、 (d_{002}) 、 (L_c) 、 (L_a) の値を表3に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、電解液の非水溶媒を表2に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、 600ppm であった。その他酸素の含有量 100ppm 、窒素の含有量は 100ppm 、Fe、Niは各々 3ppm であった。

【0153】

【表3】

40 よる発熱ピークを表3に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、 700ppm であった。その他酸素の含有量は 100ppm 、窒素の含有量は 100ppm 、Fe、Niは各々 5ppm であった。

【0157】(比較例3) 以下に示すような炭素質物及び電解液を用い、炭素質物と電解液以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0158】前記炭素質物は、硫黄の含有量が 8000ppm 、窒素の含有量が 9000ppm であるコールタールから得られた異方性ピッチの純度が98体積%のメソフェーズピッチからメソフェーズ球晶を抽出し、前記メソフェーズ球晶をアルゴンガス雰囲気下で 1000°C にて熱処理化しメ

31

ソフューズ小球体を得た。さらに前記メソフューズ小球体をアルゴンガス雰囲気下で2800°Cにて黒鉛化した。得られた炭素質物は平均粒径6μmの黒鉛化粉末であり、粒度分布で0.1~15μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は10体積%であった。また、N₂ガス吸若BET法による比表面積は8m²/gであった。

【0159】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。P₁₁₁/P₁₁₀、(d₁₁₁)、(Lc)、(La)の値を表3に示す。また、示差熱分析による発熱ピーク、及び電解液の非水溶媒を表3に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、700ppmであった。その他酸素の含有量300ppm、窒素の含有量は7000ppm、Feは580ppm、Niは8ppmであった。

【0160】また、本実施例で用いた電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比率50:50)に六フッ化りん酸リチウムを、1.0モル/1溶解したもの用いた。尚、ジエチルカーボネートのドナー数は16.5である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は、100ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0161】(比較例4)以下に示すような電解液を用い、非水溶媒以外は比較例3と同様な電池を組み立てた。

【0162】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とジメチルスルオキシド(DMSO)の混合溶媒(混合体積比率50:50)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジメチルスルオキシドのドナー数は29.8である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は、100ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。を組み立てた。なお、ジメチルスルオキシドのドナー数は29.8である。

【0163】(比較例5)非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)に六フッ化りん酸リチウムを、1.0モル/1溶解したものを用いた以外、比較例5と同様な常成のリチウム二次電池を組み立てた。

【0164】(比較例6)非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒(混合体積比率50:50)に六フッ化りん酸リチウムを、1.0モル/1溶解したものを用いた以外、比較例5と同様な常成のリチウム二次電池を組み立てた。なお、1,2-ジメトキシエタンのドナー数は20である。

【0165】(比較例7)以下に示すような炭素質物及び電解液を用い、炭素質物と非水溶媒以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0166】前記炭素質物は硫黄の含有量が10000ppmである石油ピッチから得られた異方性ピッチの純度が95%のメソフューズピッチを原料として、纖維状に均一

32

し、1000°Cにて炭素化しメソフューズピッチ系炭素繊維を得た。得られた炭素繊維を粉碎した。得られた炭素質物は、平均粒径20μmの炭素化粉末であり、粒度分布で1~80μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は5体積%であった。また、N₂ガス吸若BET法による比表面積は4m²/gであった。

【0167】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。(P₁₁₁/P₁₁₀)、(d₁₁₁)、

(Lc)、(La)の値を表3に示す。また、示差熱分析による発熱ピークを表3に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、2300ppmであった。その他酸素の含有量は600ppm、窒素の含有量は200ppm、Fe、Niは各々5ppmであった。

【0168】本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率50:50)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。なお、ジエチルカーボネートのドナー数は16.5である。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は、100ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0169】(比較例8)以下に示すような炭素質物を用い、炭素質物以外は実施例1と同様な電池を組み立てた。

【0170】前記炭素質物は、硫黄の含有量が8000ppm、窒素の含有量が9000ppmであるコールタールから得られた異方性ピッチの純度が95体積%のメソフューズピッチを原料として、1000°Cにて炭素化し、メソフューズ小球体を得た。得られた炭素質物は、平均粒径5μmの炭素粉末であり、粒度分布で0.1~15μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の粒度分布は8体積%であった。また、N₂ガス吸若BET法による比表面積は6m²/gであった。

【0171】X線回折による各種パラメータを半価幅中点法で測定した。(P₁₁₁/P₁₁₀)、(d₁₁₁)、(Lc)、(La)の値を表3に示す。また、示差熱分析による発熱ピークを表3に併記した。炭素質物中の硫黄の含有量は、1100ppmであった。その他酸素の含有量300ppm、窒素の含有量7000ppm、Fe 580ppm、Niは8ppmであった。ケイ素9ppm、アルミニウム及びクロム5ppm、バナジウム、銅、カリウム、カルシウムが各1ppm、亜鉛17ppmである。本実施例で用いた電解液は、六フッ化りん酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶媒(混合体積比率50:50)に1.0モル/1溶解した組成の非水電解液が収容されている。前記非水電解液中に含まれるH₂O量は、20ppm以下、エチレングリコールは100ppm以下であった。

【0172】(比較例9)以下に示すような炭素質物以外は、実施例18と同様な電池を組み立てた。前記炭素質物は以下の方法で得られた。

33

【0173】コールタールを原料としたメソフェーズ小球体を、還元雰囲気中、1000°Cにて炭素化し、続いて窒素雰囲気中2800°Cにて黒鉛化した。得られた炭素質物は、平均粒径6 μmの黒鉛化粉末であり、粒度分布で1～80 μmに90体積%が存在し、粒径が0.5 μm以下の粒子の分布は6体積%であった。またN₂ガス吸着BET法による比表面積は1.2 m²/gであった。

【0174】X線回折によるP₁₀₁ / P₁₀₀ の値は2.6であった。(d₁₀₁)は0.337nm、(Lc)は58nm、(La)は239nmであった。La/Lcは4.12である。上記X線回折によるP₁₀₁ / P₁₀₀、(d₁₀₁)、(Lc)、(La)及びLa/Lcの値を表4に示す。また示差熱分析による発熱ピークを表4に併記した。

【0175】

【表4】

10

20

30

比較例 序 号	料 理	P ₁₀₁ /P ₁₀₀	示差熱分析による ピーク位置 (°C)	(d ₁₀₁) (nm)	(Lc) (nm)	(La) (nm)	(L ₁ /L _c)	Sの含有量 (ppm)	非水溶媒 (混合比率)	
									LC/PC/DIC (40:30:30)	LC/PC/DEC (40:30:30)
9	172-1 小球体	2.6	814	0.3370	58	239	4.12	100	LC/PC/DIC (40:30:30)	LC/PC/DEC (40:30:30)
10	異方性 黒鉛	2.6	816	0.3370	120	189	1.5	100	LC/PC/DEC (40:30:30)	LC/PC/DEC (40:30:30)

40 【0176】(比較例10)以下に示すような炭素質物以外は、実施例18と同様な電池を組み立てた。前記炭素質物は以下の方法で得られた。

【0177】石炭ピッチを原料とした異方性ピッチを繊維状に紡糸し、アルゴン雰囲気下で2800°Cで黒鉛化した炭素被覆を、その後粉碎し、平均粒径85μmにしたものを得た。粒度分布は1～80μmに90体積%が存在し、粒径が0.5μm以下の粒子の分布は6体積%であった。またN₂ガス吸着BET法による比表面積は5 m²/gであった。

50 【0178】X線回折によるP₁₀₁ / P₁₀₀ の値は2.6

であった。 (d_{100}) は 0.337nm、 L_c は 120nm、 (L_a) は 180nm であった。 L_a/L_c は 1.5 である。上記 X 線回折による P_{100}/P_{100} 、 (d_{100}) 、 (L_c) 、 (L_a) 及び L_a/L_c の値を表 4 に示す。また示差熱分析による発熱ピークを表 4 に併記する。

【0179】しかしして、本実施例 1 乃至実施例 5 及び比較例 1 乃至比較例 2 のリチウム二次電池について充電電流 400mA で 4.2V まで 3 時間の充電をし、3.0V まで 400mA の電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の放電容量とサイクル寿命をそれぞれ測定した。その結果を図 2 に示す。

【0180】図 2 から明らかなように本実施例 1 ~ 実施例 5 のリチウム二次電池では、比較例 1 と比較例 2 の電池に比べて、ハイレートの放電においても容量が増大し、かつサイクル寿命が格段に向上されることが分かる。

【0181】また、実施例 1 乃至実施例 3、比較例 1 及び比較例 2 について充電電流を 100mA ~ 800mA とし、そのときの放電容量を測定した。その結果を図 3 に示す。図 3 に示すように本発明のリチウム二次電池は、放電容量の低下が小さくハイレート放電特性に優れてることが分かる。

【0182】また、本実施例 6 乃至実施例 11、実施例 15 及び比較例 3 乃至比較例 7 のリチウム二次電池について充電電流 400mA で 4.2V まで 3 時間の充電をし、3.0V まで 400mA の電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の放電容量とサイクル寿命をそれぞれ測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 から明らかなように本実施例 6 ~ 実施例 11、実施例 16 のリチウム二次電池では、比較例 3 乃至 7 の電池に比べて容量が増大し、かつサイクル寿命が格段に向上されることが分かる。

【0183】また、実施例 7 及び比較例 7 のリチウム二次電池の放電曲線を図 5 に示す。図 5 から、本実施例に係るリチウム二次電池では、3.8V もの高電圧を維持でき、比較例 7 に比べ電圧の平坦性に優れていることが判る。なお、実施例 1 乃至実施例 6、及び実施例 8 乃至実施例 11 のリチウム二次電池においても同様に高電圧を維持できた。

【0184】また、実施例 12 乃至実施例 15、及び実施例 17 について 1 サイクル目の充放電効率を測定した。比較例 8 の 1 サイクル目の充放電効率と硫黄の含有率との関係について図 6 に示す。

【0185】また、さらに、本実施例 18 及び実施例 19 及び比較例 9 乃至比較例 10 のリチウム二次電池において充電電流 400mA で 4.2V まで 3 時間の充電をし、2.7V ま

で 1A のハイレート電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の放電容量とサイクル寿命をそれぞれ測定した。その結果を図 7 に示す。

【0186】図 7 から明らかなように本実施例 18 ~ 実施例 19 のリチウム二次電池でも、比較例 9 及び比較例 10 の電池に比べて、ハイレートの放電においても容量が高く、かつサイクル寿命が格段に向上されることが分かる。

【0187】なお、実施例 19 の電池は 60°C での充放電サイクル試験においても室温と同様なサイクル特性を示し、電解質の LiN(CF₃SO₂)₂ の優れた効果が得られた。

【0188】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば高容量でサイクル寿命に優れ、高電圧を維持するリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 における円筒型リチウム二次電池を示す部分断面図。

【図 2】 実施例 1 ~ 実施例 5 及び比較例 1 及び比較例 2 のリチウム二次電池における充放電サイクルと放電容量との関係を示す特性図。

【図 3】 実施例 1 ~ 実施例 3 及び比較例 1 及び比較例 2 のリチウム二次電池における充電電流と放電電流との関係を示す特性図。

【図 4】 実施例 6 ~ 実施例 11 及び実施例 16 のリチウム二次電池における充放電サイクルと放電容量との関係を示す特性図。

【図 5】 実施例 7 及び比較例 7 の放電曲線。

【図 6】 実施例 12 ~ 実施例 15 及び実施例 17 及び比較例 8 のリチウム二次電池における 1 サイクル目の充放電効率と負極中に含まれる硫黄の含有量との関係を示す特性図。

【図 7】 実施例 18 及び実施例 19、比較例 9 及び比較例 10 のリチウム二次電池における充放電サイクルと放電容量との関係を示す特性図。

【符号の説明】

1 … ステンレス容器

3 … 電極群

4 … 正極

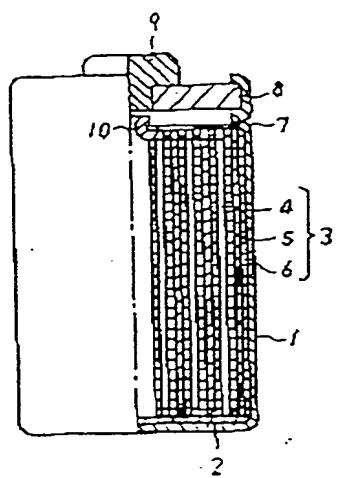
5 … セパレータ

6 … 負極

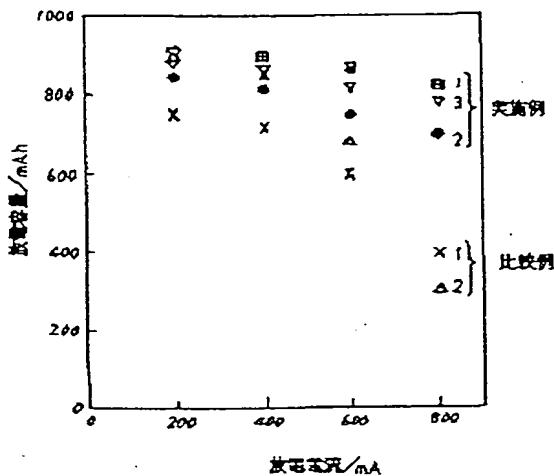
8 … 封口板

9 … 正極端子

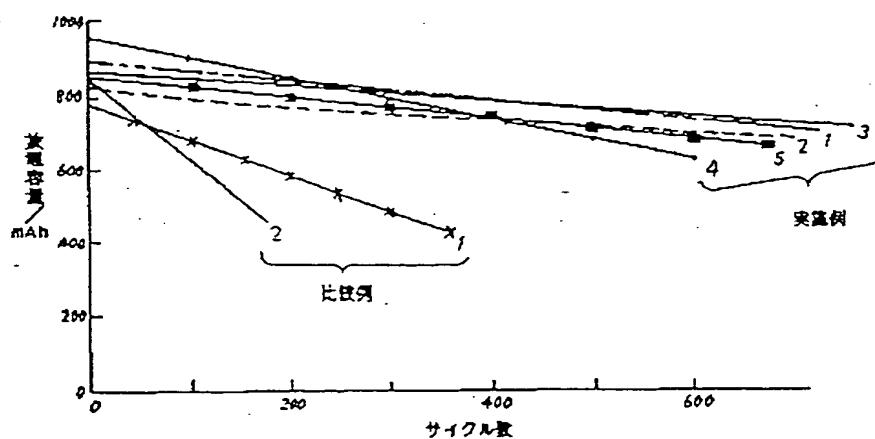
[図1]



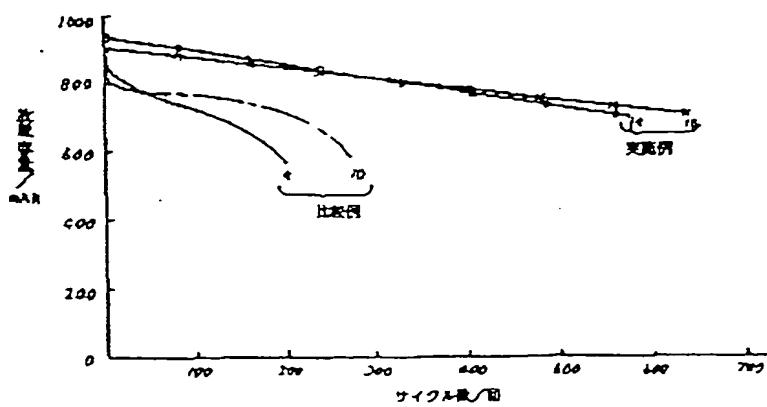
[図3]



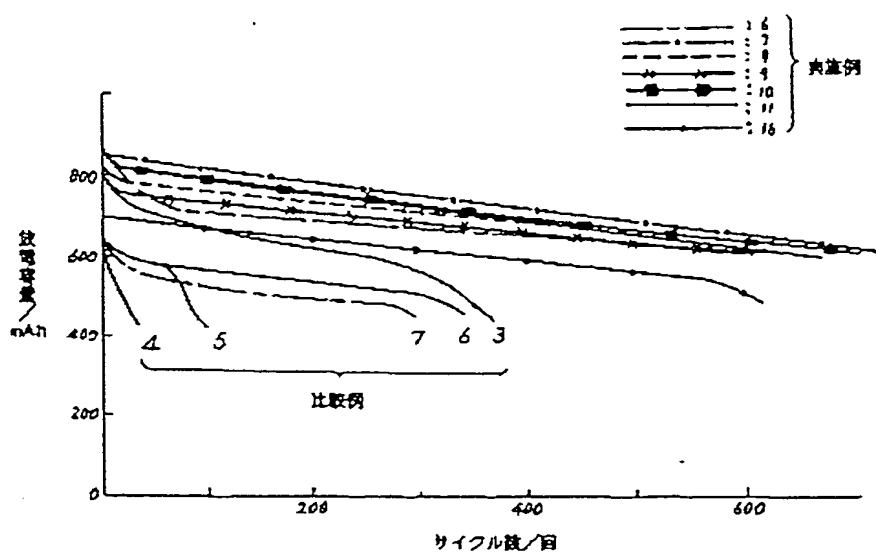
[図2]



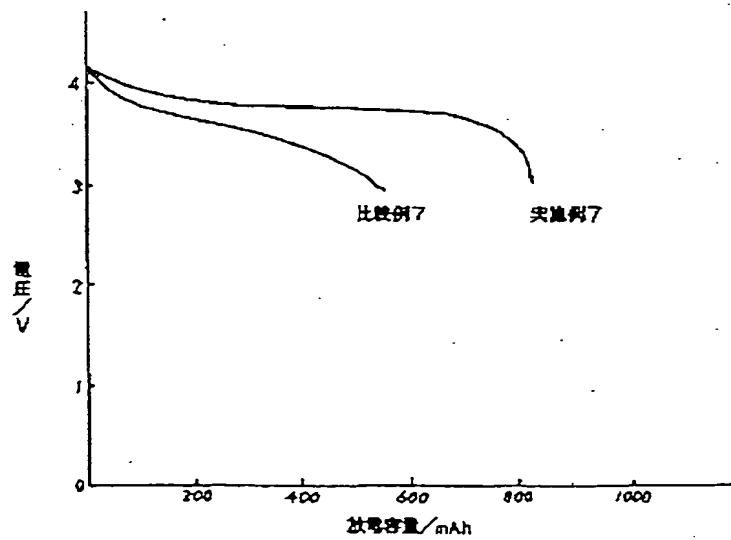
[図7]



【図4】



【図5】



〔図6〕

